

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52-85091

⑤Int. Cl.²
B 01 J 23/88
C 07 C 57/04

識別記号

⑥日本分類
13(9) G 113
16 B 631.11
16 B 631.12

府内整理番号
6703-4A
6742-43
6742-43

⑦公開 昭和52年(1977)7月15日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑧不飽和酸の製造に特に有用な触媒組成物

⑨特 請 昭51-147623

⑩出 請 昭51(1976)12月7日

優先権主張 ⑪1976年1月2日 ⑫アメリカ国
⑬646224⑭發明者 ウィルフリッド・ガーサイド・
シヨーアメリカ合衆国オハイオ州4412
4リンドハースト・リンデン・
レーン1028

同 デビッド・バイアリー・ターリ

ル
アメリカ合衆国オハイオ州4414
6ペドフォード・ノーラン・サ
ークル120
⑮出願人 ザ・スタンダード・オイル・カ
ンパニー
アメリカ合衆国オハイオ州4411
5クリーヴランド・サウスウェ
スト・プロスペクト・アベニュー
-101番ミッドランド・ビルデ
イング
⑯代理人 弁理士 中村稔 外4名

明細書

1. 発明の名称 不飽和酸の製造に特に有用な触
媒組成物クロレインまたはメタクロレインからアクリル
酸またはメタクリル酸の製造法。

2. 特許請求の範囲

(6) アクリロレンからアクリル酸を製造する特許
請求の範囲(5)の方法。

(1) 実験式

(7) 触媒が特許請求の範囲(2)の触媒である特許請
求の範囲(5)の方法。

(ただしXはアンチモン、ゲルマニウム、また
はその両者からなる群から選ばれる金属であり、
aは約6～約18の数であり、b、c、dの各々
は約0.1～約6であり、eは存在する他の金
属の原子価要求を満足させるのに必要な酸素数
である)を有することを特徴とする触媒組成物。

(8) 触媒が特許請求の範囲(3)の触媒である特許請
求の範囲(5)の方法。(2) Xがアンチモンである特許請求の範囲(1)の
触媒。(9) 触媒が特許請求の範囲(4)の触媒である特許請
求の範囲(5)の方法。(3) Xがゲルマニウムである特許請求の範囲(1)の
触媒。(4) Xがアンチモンおよびゲルマニウムである特
許請求の範囲(1)の触媒。(5) 特許請求の範囲(1)の触媒を使い水蒸気の存在
で約200～約500°Cで分子状酸素によるア

3. 発明の詳細な説明

本発明の触媒組成物に類似の組成物は、ベルギー特許第773,851号に記載されており、上記特許においては、モリブデン、バナジウム、タンゲステン、アンチモン、および鉛、銅、スズ、チタン、銅、ビスマスの酸化物の1種またはそれ以上の組成物の触媒が明らかにされている。米国特許第3,736,354号はバナジウム、モリブデン、ゲルマニウムの酸化物およびバナジウム、モリブデン、銅の酸化物を含む触媒組成物を明らかにしている。ドイツ特許No.2,414,797号は、モリブデン、バナジウム、銅の硫酸酸化物と鉄、コバルト、ニッケル、マグネシウムの群の少なくとも1つの元素の酸化物を含んでいるアクリロレインまたはメタクリロレインからアクリル酸およびメタクリル酸製造用触媒を明らかにしている。米国特許第3,725,472号は、モリブデン、バナジウム、アンチモンの酸化物を含む触媒を使い、ターベン不飽和カルボニル化合物を相当する不飽和酸へ酸化する触媒を明らかにしている。

存在下でまたは不在下で乾燥し、生成物をかき混すことによつて、本発明の触媒を調製する。触媒調製に使う成分は添加する特定の化合物の酸化物、ハロケン化物、硝酸塩、酢酸塩、または他の塩であることができ、特に好ましいものは金属成分の水溶性塩の使用である。担体を使うときは、担体を構成する物質を他の成分と共に触媒に合体でき、または触媒成分を不活性心上に被覆できる。触媒成分を一緒にして水性スラリーをつくつた後、スラリーを蒸発乾燥し、得られる乾燥固体を空気の存在で約200～600℃に加熱する。このかき混ぜを触媒反応器の外側で行なうことことができ、または触媒反応器内活性化を利用できる。

さらに詳しくは、本発明の触媒は次の実験式によつて表わされる。



ただし、Xはアンチモン、ゲルマニウム、またはその両者からなる群から選ばれる1種であり、aは6～約18であり、b、c、dは各々約0.1～約6であり、eは存在する他の元素の原子価を

特許第52-55091号

しかし、上記特許のいずれも本発明の触媒の存在で、相当する不飽和アルテヒドから予想外に高収率で不飽和カルボン酸が得られる本発明の触媒組成物を明らかにしてはいない。

本発明は、触媒的に有効な量のバナジウム、モリブデン、銅を含みさらに追加金属がアンチモンまたはゲルマニウムまたはその両者である追加金属酸化物を含んでいる酸化物または酸化物錯体からなる触媒組成物に関する。

この触媒はアクリロレインからアクリル酸およびメタクリロレインからメタクリル酸の製造に特に有用である。この触媒は、ブタジエンの無水マレイン酸への酸化、およびアテン酸および芳香族の極々の酸素化化合物への酸化のようを酸化反応にも高活性に有用である。本発明の触媒は高反応性であり、またほとんど酢酸を生成することなくアクリロレインをアクリル酸に非常に選択的に酸化できる。

本発明の触媒の調製法は、特に重安とは考えられない。ふつうは、触媒成分を水性混合物中で適当な割合で混合し、生じる水性スラリーを還元剤の

求を満足させるのに必要な酸素量である。

活性触媒成分のほかに、本発明の触媒は担体物質を含むことができる。適当な担体物質はシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、炭化ケイ素、リン酸ホウ素などを含む。好ましい担体物質はアランダムである。触媒活性をさらに増すために、触媒組成物中に金属酸化物助触媒を合体することも本発明で意図している。

上記のように、本発明の触媒は多くの異なる酸化反応に有用である。これらの反応のうち好ましいものは相当する不飽和アルテヒドから不飽和酸の製造である。上記方法では、水蒸気の存在で約200～約500℃でアクリロレインまたはメタクリロレインと分子状酸素を反応させることによつてアクリル酸またはメタクリル酸を製造する。極度に望ましい結果が得られるために、アクリロレインからアクリル酸の製造が特に興味がある。

相当する酸を得るための不飽和アルテヒドの酸化は当該技術分野で熟知のものである。基本的には、プロセスに関しては本発明は既知のプロセス

のパラメータ以内で新規な触媒を使用する。

既知のプロセスは、水蒸気の存在で約200～約500℃で不活性アルデヒドと分子状酸素との接触を含む。反応物の比は広く変化できるが、分子状酸素：アルデヒドのモル比約0.5：約5をふつう使う。分子状酸素は最も便利には空気として添加される。水蒸気量は反応で発生する少量からアルデヒド1モル当たり水蒸気2モルまたはそれ以上まで広く変化できる。本発明の好ましい実施においては、水蒸気約1～約10モルを反応物フィードに添加する。

常圧、加圧、または加圧を使って固定床または流動床反応器で反応を実施できる。見掛け接触時間はかなり異なることができるが、1秒以下から20秒またはそれ以上の接触時間がふつう使われる。

比較実施例A～Dおよび実施例1および2

本発明の触媒を調製し、アクリロレインのアクリル酸への酸化反応に対し米国特許第3,756,354号（実施例AおよびB）、米国特許第3,725,472号（実施例C）、ドイツ特許第2,

414,797号（実施例D）の既知の触媒組成物と比較した。

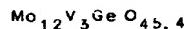
比較実施例の触媒は、次のようにして調製した。

比較実施例A



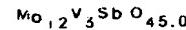
熱い蒸留水250ccにメタバナジン酸アンモニウム6.88gを加えた。約15分加熱、かきませ後、試薬は溶解し、この浴液に七モリブデン酸アンモニウム41.54gを加えた。七モリブデン酸アンモニウムおよび次に添加した酢酸銅(I)1.96gは直ちに溶解した。たえずかきませてこの浴液を殆ど乾固まで蒸発し、ついで触媒を110～120℃の乾燥炉に16時間入れた。乾燥物をくだけ50メッシュふるいを通して粉砕した。 $\frac{3}{16}$ インチの球を被覆するのに十分な量の触媒を用いて、球上に20重量%のコーティングを得た。ついで被覆した球を110～120℃で3時間乾燥し、ついで370℃で2時間熱処理して活性化した。

比較実施例B



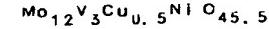
比較実施例Aの操作をくり返したが、ただしメタバナジン酸アンモニウム6.67gと七モリブデン酸アンモニウム40.27gを使い、酢酸銅(I)の代りに二酸化ケルマニウム1.99gを用いた。

比較実施例C



メタバナジン酸アンモニウム6.54gと七モリブデン酸アンモニウム39.50gを用いて比較実施例Aの操作をくり返し、酢酸銅(I)の代りに酸化アンチモン(Sb₂O₃)2.71gを用いた。

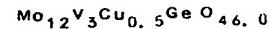
比較実施例D



メタバナジン酸アンモニウム6.61g、七モリブデン酸アンモニウム39.95g、酢酸銅(I)1.88g、硫酸ニッケル六水和物5.47gを用いて比較実施例Aの操作をくり返し、これらの成分は上記の順で水浴液に添加した。

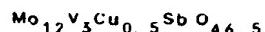
本発明の例である実施例の触媒の調製は次の通りであつた。

実施例1



熱い蒸留水250ccにメタバナジン酸アンモニウム6.55gを添加した。15分加熱、かきませ後、試薬は溶解し、この浴液に七モリブデン酸アンモニウム59.52gを加えた。七モリブデン酸アンモニウムおよび次に添加した酢酸銅(I)1.86gは直ちに溶解した。二酸化ケルマニウム(GeO₂)1.95gを加え、たえずかきませて殆んど乾固するまで浴液を蒸発した。ついで触媒を110～120℃の乾燥炉に16時間入れ、乾燥物をくだけ50メッシュふるいを通して粉砕した。アランダムの $\frac{3}{16}$ インチ球を被覆するのに十分な量の触媒を使い、球上に20重量%のコーティングを得た。ついで被覆した球を110～120℃で3時間乾燥し、ついで370℃で2時間熱処理することにより活性化した。

実施例 2



メタバナジン酸アンモニウム 6.38 g、七水リブデン酸アンモニウム 3.8.49 g、酢酸銅(II)

1.81 g を使つて実施例 1 の操作をくり返し、ついで二酸化ケルマニウムの代りに酸化アンチモン (Sb_2O_3) 2.64 g を添加した。

上記で調製した触媒を、20 cc 容量の反応容器を有する内径 1.0 cm のステンレス鋼管からなる固定床反応器に入れた。反応器をスプリットプロック炉で加熱した。反応器は 1/8.5/2.5/6 のモル比でアクリロレン / 空気 / N_2 / 水蒸気の混合物を供給した。見掛け時間は 2 秒であつた。まわりのプロック触媒を第 1 表に示した。結果を次の定義を使って第 1 表に示した。

$$\text{1回バース收率, \%} = \frac{\text{回収生成物モル数} \times 100}{\text{供給アクリロレンモル数}}$$

$$\text{転化率, \%} = \frac{\text{反応したアクリロレンモル数} \times 100}{\text{供給アクリロレンモル数}}$$

$$\text{選択性, \%} = \frac{\text{回収アクリル酸モル数} \times 100}{\text{反応したアクリロレンモル数}}$$

表 1

アクリロレンのアクリル酸への轉化

実施例	触媒 ⁽¹⁾	温度、℃	1回バース收率%		転化率%	選択性%
			アクリル酸	酢酸		
比較 A	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{44.0}$	34.2	52.6	1.9	73.5	71.6
比較 B	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{GeO}_{45.5}$	32.1	91.2	1.4	97.5	93.5
比較 C	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{SbO}_{45.0}$	35.6	49.2	1.4	66.1	74.4
比較 D	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{0.5}\text{NiO}_{45.5}$	34.1	48.2	1.5	65.6	75.8
1	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{0.5}\text{GeO}_{46.0}$	29.9	95.7	1.0	99.6	96.1
2	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{0.5}\text{SbO}_{46.5}$	33.0	90.9	2.0	99.4	91.4

(1) 3/16 インチアランダム球上の 20% 惣性成分